

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年7月24日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/060009 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 53/02, 95/00

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/00099

(22) 国際出願日:

2002年1月10日 (10.01.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
エラストマー株式会社 (JAPAN ELASTOMER CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒100-8440 東京都 千代田区 有楽町一
丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 戸田 圭一
(TODA,Keiichi) [JP/JP]; 〒870-0131 大分県 大分
市 皆春 8 3 1-1-B-102 Oita (JP). 仲道 幸則
(NAKAMICHI,Yukinori) [JP/JP]; 〒870-0829 大分県
大分市 椎迫 4-1-3 Oita (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI,Shohei et al.); 〒107-
6028 東京都 港区 赤坂一丁目 12 番 32 号 アーク森
ビル 28 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイド」を参照。

(54) Title: BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: ブロック共重合体

WO 03/060009 A1

(57) **Abstract:** A block copolymer composition comprising: 100 to 20 wt.% block copolymer (A) which comprises at least two polymer blocks consisting mainly of units derived from a monoalkenyl aromatic compound (hereinafter referred to as blocks (a)) and at least one polymer block consisting mainly of units derived from a conjugated diene (hereinafter referred to as block (b)); and 0 to 80 wt.% block copolymer (B) which comprises at least one block (a) and at least one block (b) and has a peak molecular weight corresponding to from 1/3 to 2/3 the peak molecular weight of the block copolymer (A), wherein (1) the blocks (a) have a molecular weight distribution of 5 to 20 in terms of the ratio of the peak height to the half band width in the chromatogram, (2) the content of the blocks (a) is 10 to 48 wt.%, excluding 48 wt.%, (3) the weight-average molecular weight of the whole composition is 100,000 to 500,000, and (4) the value obtained by subtracting the content of the blocks (a) from the total content of the combined monoalkenyl aromatic compound is from 2 to 30 wt.%.

[続葉有]



(57) 要約:

モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック（以下、ブロック(a)）少なくとも2個と、共役ジエンを主体とする重合体ブロック（以下、ブロック(b)）少なくとも1個よりなるブロック共重合体(A)100～20重量%と、ブロック(a)少なくとも1個と、ブロック(b)少なくとも1個よりなり、そのピーク分子量がブロック共重合体(A)の1/3～2/3に相当するブロック共重合体(B)0～80重量%よりなるブロック共重合体組成物において、(1)ブロック(a)がクロマトグラムのピークの高さと半値幅の比で5～20の分子量分布を有し、(2)ブロック(a)の含有量が10重量%以上、48重量%未満であり、(3)全体の重量平均分子量が10万から50万であり、(4)全結合モノアルケニル芳香族化合物の含有量からブロック(a)の含有量を差し引いた値が2～30重量%であるブロック共重合体組成物。

明細書

ブロック共重合体

<技術分野>

本発明は、モノアルケニル芳香族化合物ー共役ジエンブロック共重合体組成物に関するものである。特に、本発明は、特定の構造を有するブロック共重合体組成物、及びこのブロック共重合体組成物を改質剤とする、高い軟化点、優れた伸度を有し、さらに機械的強度などの物性と加工性とのバランスに優れ、さらには貯蔵安定性に優れたアスファルト組成物、例えば排水舗装用に適したアスファルト組成物を提供する。

<背景技術>

従来、アスファルト組成物は、道路舗装、防水シート、遮音シート、ルーフィング等の用途に広く使用されている。その際、アスファルトに種々のポリマーを添加して、その性質を改良しようとする試みが多くなされている。そのポリマーの具体例としては、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体、ゴムラテックス、ブタジエンとビニル芳香族炭化水素とからなるブロック共重合体等が使用されている。

しかしながら、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体の場合は、アスファルト組成物の低温特性が劣り、冬場のひび割れ等が発生して好ましくない。また、伸度特性も劣り、そのために粘結力（テナシティー）も劣ることから、特に道路舗装の場合には骨材の把握特性に劣る。

また、ゴムラテックスの場合は、ラテックス中の水を蒸発させるために、余分な加熱が必要であるなどの経済的或いはプロセス上の問題がある。

また近年、道路通行車両の増大、或いは高速化といった事情に伴って、重交通路や高速路のためにより優れた強度、耐磨耗性の保持という要求があり、さらには排水性改良や騒音低減化を目的として、空隙率の高い舗装道路を施工するため

に高性能のアスファルト組成物（排水舗装用アスファルトバインダー）の要求も高まり、より高い軟化点やタフネス、テナシティーなどの機械的強度が必要とされている。

さらには、石油精製における精製度向上にともなうストレートアスファルトの品質低下によるアスファルト組成物の性能低下、さらにはアスファルト組成物の長期保存による貯蔵時の安定性などいくつかの新らたな問題が出てきた。貯蔵時の安定性に関する問題とは、その性能、例えば軟化点が全体に低下したり、また上層と下層でその性能に差が出る相分離等の現象が見られるということである。このような現象は、これまで解決されておらず、大きな問題になっている。

これらの問題を解決するために、例えば上記ブロック共重合体の分子量を上げることにより改良することが試みられた。しかし、単純に分子量を上げるだけでは、機械強度は改良されるものの、溶融粘度が高くなり、道路舗装等の加工性が著しく犠牲になる等の問題があった。また貯蔵安定性については分子量を上げると大幅に安定性が低下し、まったく改善の効果は見られない。

より高い軟化点をもった、より高性能のアスファルト組成物として、ある特定の分子構造を持つブロック共重合体を添加したアスファルト組成物が提案されている。（特開平6-041439号公報）この組成物は、高い軟化点と針入度、伸度、優れた耐寒性能、加工性を合わせ持つ組成物であったが、やはり貯蔵安定性については改善されず、貯蔵安定性が必要となる用途には使用できない。

このように、従来の各ポリマーを添加したアスファルト組成物は、その特性として必要な高い軟化点、針入度、伸度や、加工性との高度なバランスを同時に満足し、さらに優れた貯蔵安定性を持ったものは存在せず、このようなアスファルト組成物の強い要求がある。

本発明は、このような従来のアスファルト組成物が有する課題を解決し、従来にない高い物性、例えば高軟化点と高伸度、高機械的強度等を発現し、且つ加工性との高度なバランスに優れ、さらになおかつ、優れた貯蔵安定性を持ったアスファルト組成物、及びこのアスファルト組成物を提供するためのブロック共重合体組成物を提供することを目的とする。

<発明の開示>

本発明者らは、上記の性能を有するアスファルト組成物を開発するために、鋭意検討を重ねた結果、ある非常に限定された特定の範囲の構造を有するアルケニル芳香族化合物と共にジエンとのブロック共重合体を、特定された範囲で含有するアスファルト組成物が非常に優れた性能を示し、上記目的を達成することを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、下記の通りである。

1) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックと、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックよりなるブロック共重合体 (A) 100～20重量%と、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックと、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックよりなり、そのピーク分子量がブロック共重合体 (A) の1/3～2/3に相当するブロック共重合体 (B) 0～80重量%よりなるブロック共重合体組成物において：

- (1) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックが、GPCで得られたクロマトグラムのピークの高さ (H) と半値幅 (W) の比 (H/W) で5～20の分子量分布を有し；
- (2) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量 (BS) がブロック共重合体 (A) 及び (B) の全重量に対して10重量%以上、48重量%未満であり；
- (3) ブロック共重合体 (A) 及び (B) の全体の重量平均分子量 (M_w) が10万から50万であり；
- (4) ブロック共重合体 (A) 及び (B) の全体における、全結合アルケニル芳香族化合物の含有量 (TS) からモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量 (BS) を差し引いたアルケニル芳香族化合物の含有量 (TS - BS) が2～30重量%である、ブロック共重合体組成物。

- 2) 98～20重量%のブロック共重合体 (A) と、2～80重量%のブロ

ック共重合体 (B) よりなる、前項 1) 記載のブロック共重合体組成物。

3) 全結合アルケニル芳香族化合物の含有量 (T S) が 10 ~ 50 重量% ; モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックのピーク分子量が 50 00 ~ 50, 000 ; ブロック共重合体 (A) 及び (B) の全体におけるビニル結合含有量が 8 重量% ~ 70 重量% ; 及び、静的熱機械試分析 (TMA) で測定したブロック共重合体組成物の軟化温度が 80 °C ~ 130 °C である、前項 1) 記載のブロック共重合体組成物。

4) モノアルケニル芳香族化合物がスチレンである前項 3) 記載のブロック共重合体組成物。

5) 前項 1) ~ 4) のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体組成物 2 ~ 30 重量部と、アスファルト 70 ~ 98 重量部とからなるアスファルト組成物。

＜発明を実施するための最良の形態＞

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明を構成する (A) 成分は、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも 2 個の重合体ブロックと共にジエンを主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロックとからなるブロック共重合体である。

モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックとは、モノアルケニル芳香族化合物を 50 重量% 以上含有する、実質的にモノアルケニル芳香族化合物を主成分とする重合体ブロックである。また、共役ジエンを主体とする重合体ブロックとは、共役ジエンを 50 重量% 以上含有する、実質的に共役ジエンを主成分とする重合体ブロックである。

本発明を構成するブロック共重合体組成物中のモノアルケニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、P-メチルスチレン、第三級ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、1, 1-ジフェニルエチレンなどの単量体が挙げられ、中でもス

チレンが好ましい。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。

一方、共役ジエンとしては、例えば1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、フェニル-1, 3-ブタジエンなどの単量体が挙げられ、中でも1, 3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。

また本発明を構成する（B）成分は、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックと、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックとからなるブロック共重合体である。

モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックとは、モノアルケニル芳香族化合物を50重量%以上含有する、実質的にモノアルケニル芳香族化合物を主成分とする重合体ブロックである。また、共役ジエンを主体とする重合体ブロックとは、共役ジエンを50重量%以上含有する、実質的に共役ジエンを主成分とする重合体ブロックである。

モノアルケニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、P-メチルスチレン、第三級ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、1, 1-ジフェニルエチレンなどの単量体が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。

一方、共役ジエンとしては、例えば1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、フェニル-1, 3-ブタジエンなどの単量体が挙げられ、中でも1, 3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。

本発明を構成する（B）成分のゲルパーキューションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるピーク分子量は、凝集力、アスファルト組成物の軟化点、伸度、溶融粘度の観点から、同様に測定される（A）成分のピーク分子量の1/3以上2/3以下の範囲である。

本発明を構成する（A）成分は、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの凝集力の観点から、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする2個の重合体ブロックと、共役ジエンを主体とする重合体ブロックとの3個のブロ

ックからなることが好ましい。4個以上のブロックが性能劣化を起こさない程度に、結合しているのはかまわない。

本発明の(B)成分は、モノアルケニル芳香族化合物の凝集力の観点から、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、共役ジエンを主体とする重合体ブロックの2個のブロックからなることが好ましい。3個以上のブロックが性能劣化を引き起こさない程度に、結合しているのはかまわない。

本発明のブロック共重合体組成物中における(A)成分の含有量は100～20重量%、(B)成分の含有量は0～80重量%である。得られるアスファルト組成物の軟化点、タフネス、テナシティー等の観点から、好ましい範囲は(B)成分の含有量についていえば、60重量%以下、さらに好ましくは40重量%以下である。

本発明のブロック共重合体組成物中における(A)成分の含有量は、好ましくは98～20重量%、(B)成分の含有量でいえば2～80重量%である。(B)成分の含有量についていえば、より好ましくは5～60重量%、さらに好ましくは10～40重量%である。

本発明を構成するブロック共重合体組成物中のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの分子量分布は、GPCで得られたクロマトグラムのピークの高さ(H)と半値幅(W)の比(H/W)で、モノアルケニル芳香族化合物重合体ブロックの凝集力、乃ちアスファルト組成物の軟化点やタフネス、テナシティー等の性能の観点から5以上であり、アスファルト等に対する溶解速度、溶解後の品質の安定性という観点からは、20以下である事が必要である。望ましいH/Wの値は7～19、さらに望ましくは9～17である。

本発明を構成するブロック共重合体組成物中のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量(BS)は、モノアルケニル芳香族化合物重合体ブロックの凝集力の観点から、10重量%以上、得られるアスファルト組成物の相分離安定性、軟化点の経時変化等の貯蔵安定性という観点から、48重量%未満である事が必要である。より好ましい範囲は13～45重量%、さらにより好ましくは15～40重量%である。

本発明中のブロック共重合体（A）及び（B）全体の重量平均分子量は、得られるアスファルト組成物の軟化点、タフネス、テナシティー等の観点から10万以上、アスファルトへの溶解性という観点から、50万以下であることが必要である。好ましい範囲は12万～50万、さらに好ましくは14万～30万である。

本発明のブロック共重合体中における全結合アルケニル芳香族化合物の含有量（T S）からモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量（B S）を差し引いたアルケニル芳香族化合物の含有量（T S－B S）は、得られるアスファルト組成物の貯蔵安定性の観点から2重量%以上、軟化点やタフネス、テナシティー等の改質効果の観点からは30重量%以下である事が必要である。望ましくは3～20重量%、さらに望ましくは5～18重量%である。

本発明のブロック共重合体中における全結合モノアルケニル芳香族化合物の含有量（T S）は、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの凝集力、乃ち得られるアスファルト組成物のタフネス、テナシティー等の機械強度の観点から10%以上、得られるアスファルト組成物の貯蔵安定性、低温特性、アスファルトへの溶解速度等の観点から50%以下である事が望ましい。T Sの好ましい範囲は、15～45重量%、さらに好ましくは20～40重量%である。

本発明中のブロック共重合体の、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックのピーク分子量は、得られるアスファルト組成物の軟化点、タフネス、テナシティー等の性能の観点から5000以上、アスファルトへの溶解性、得られるアスファルト組成物の貯蔵安定性等の観点から50000以下であることが望ましい。好ましい範囲は7000～40000、さらに好ましくは9000～30000である。

また、本発明のブロック共重合体に組み込まれている共役ジエンの内、1，2結合している割合乃ちビニル結合含有量は、得られるアスファルト組成物の軟化点の観点から8重量%以上、ブロック共重合体組成物の熱安定性、得られるアスファルト組成物の低温特性、熱安定性の観点から70重量%以下であることが望ましい。好ましい範囲は、ビニル結合含有量が15～60重量%、より好ましくは20～50重量%である。

更に、本発明のブロック共重合体組成物の静的熱機械試験機（TMA）で計られる軟化温度は、凝集力、得られるアスファルト組成物の軟化点、タフネス、テナシティー等の性能の観点から80°C以上、得られるアスファルト組成物の溶融粘度、アスファルトとの相溶性の観点から130°C以下であることが望ましい。好ましい範囲は85～125°C、さらに好ましくは90～120°Cである。

本発明のブロック共重合体中には、モノマー単位で1～8個連なったアルケニル芳香族化合物のモノマー連鎖を、得られるアスファルト組成物の貯蔵安定性の観点から全アルケニル芳香族化合物中の3重量%以上、軟化点等の性能の観点から40重量%以下の割合で含有していると好ましい。望ましい範囲は、5～35%、さらに望ましくは9～30%である。

この、モノマー単位で1～8個連なったアルケニル芳香族化合物のモノマー連鎖は、実質的に共役ジエンを主体とするブロック中に形成される。例えば、共役ジエンを主体とするブロックを重合する際に、共役ジエンを反応容器に仕込んだ後、徐々にモノアルケニル芳香族化合物を添加していくか、又は場合によりランダム化剤の存在下、共役ジエンとアルケニル芳香族化合物を同時に反応容器に仕込み、場合によりさらに共役ジエンを追添しながら、重合することにより共役ジエンを主体とする重合体ブロックに、モノマー単位で1～8個連なったアルケニル芳香族化合物のモノマー連鎖を形成することができる。

本発明のブロック共重合体組成物を用いて改質したアスファルト組成物は、アスファルト改質効果、溶融粘度等の観点から、ブロック共重合体組成物2～30重量部とアスファルト70～98重量部からなることが好ましい。より好ましくはブロック共重合体組成物が2～15重量部、アスファルトが85～98重量部、さらに好ましくは、ブロック共重合体組成物が4～12重量部、アスファルトが88～96重量部配合されてなる場合である。

本発明で使用されるアスファルトは、特に制限されるものでなく、慣用されているアスファルト、例えば、ストレートアスファルト、（セミ）ブローンアスファルト及びこれらの混合物などが挙げられる。好適には、針入度40～120のストレートアスファルト、針入度10～30のブローンアスファルト及びこれらの

混合物が挙げられる。

本発明を構成する（A）成分は、例えば不活性炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物を重合開始剤としてスチレンを重合させてスチレン重合体ブロックを形成し、次いで、ブタジエンを重合させながらスチレンを徐々に添加していき重合させる方法、またはブタジエン／スチレンの混合物を重合させる方法、場合により極性化合物存在下で行う前記方法、場合により共役ジエンを追添する前記方法等によりブタジエンースチレン共重合体ブロックを形成し、さらに再度スチレンを重合させ、場合により、さらに上記操作を繰り返すことにより得られる。このとき、G P Cにおけるピーク分子量が、標準ポリスチレン換算で5万～50万の範囲になるように、有機リチウム化合物量を制御し調製される。ブタジエンースチレン共重合体ブロックを形成する場合、上記に記載の方法によりモノマー単位で1～8個連なったアルケニル芳香族化合物のモノマー連鎖は、実質的に共役ジエンを主体とするブロック中に形成される。

また、場合により本発明を構成する（B）成分は、例えば不活性炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物を重合開始剤としてスチレンを重合させてスチレン重合体ブロックを形成し、次いで、ブタジエンを重合させながらスチレンを徐々に添加していき重合させる方法、またはブタジエン／スチレンの混合物を重合させる方法、場合により極性化合物存在下で行う前記方法、場合により共役ジエンを追添する前記方法等によりブタジエンースチレン共重合体ブロックを形成し、場合により、さらに上記操作を繰り返すことにより得られる。このときG P Cにおけるピーク分子量が（A）成分のピーク分子量の1／3～2／3倍の範囲になるように、有機リチウム化合物量を制御し調製される。

ブタジエンースチレン共重合体ブロックを形成する場合、上記に方法によりモノマー単位で1～8個連なったアルケニル芳香族化合物のモノマー連鎖は、実質的に共役ジエンを主体とするブロック中に形成される。

（A）成分及び（B）成分は、反応終了後、水、アルコール、酸などを添加して活性種を失活させ、場合により各成分の溶液を所定の組成でブレンドした後、例えばスチームストリッピングなどを行って得ることができる。

本発明を構成する (A) 成分および (B) 成分からなるブロック共重合体は、上記とは別の手法によっても得ることができる。即ち、上記と同様な手法で、(B) 成分を重合した後重合系内に、適当なカップリング剤を重合開始剤に対して、所定量添加することにより得られる共重合体生成物を (A) 成分とし、同一反応系内で所望の組成物を得る。この手法を用いると、(A) 成分のピーク分子量は (B) 成分のピーク分子量の整数倍に限定されるが、上記の方法に比べ工業的に有利である。

カップリング剤としては、好ましくは2官能性カップリング剤が使用される。そのようなものとしては、例えばジクロルジメチルシラン、フェニルメチルジクロロシランのようなハロゲン化ケイ素化合物、ジメチルジメトキシシランのようなアルコキシケイ素化合物、ジクロルジメチルスズのようなスズ化合物、安息香酸メチルのようなエステル化合物、ジビニルベンゼンなどのビニルアレン類、そして2官能性のエポキシ化合物などがある。

本発明を構成するブロック共重合体組成物中のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの分子量分布は、いくつかの方法により制御する事ができる。たとえば、重合触媒をゆっくりと添加して重合を開始することにより分子量分布を広げる方法、重合容器の攪拌機回転数を変えることにより制御する方法、重合触媒の解離速度を遅くすることにより分子量分布を広げる方法などがある。一般に有機リチウム触媒は非極性溶媒中では会合しており、重合開始反応はこの会合の解離速度が律速となる場合がある。これは、たとえば会合が強いノルマルブチルリチウムをシクロヘキサン中で重合触媒として使用した場合であり、このような状況下で極性化合物を微量添加し会合度および解離速度を制御することによりブロックの分子量分布を制御することができる。

またブロック共重合体 (A)、及び (B) 中の共役ジエンを主体とするブロックを重合する際に、ランダム化剤として極性化合物を添加することにより共役ジエンブロック中のモノアルケニル芳香族化合物のランダム性を調整する事が可能である。例えば、エーテル類や第三級アミン類など、具体的にはエチレンギリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、 α -メトキシテトラヒドロフラン、

N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンなど、好ましくはテトラヒドロフランやN, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンを使用することが出来る。そのような極性化合物は、例えば有機リチウム化合物を開始剤として重合体を得る際に、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、オクタンなどの不活性炭化水素溶媒中に少量添加させることにより、使用することが出来る。また、ブタジエン/スチレン混合物のかわりに、スチレンをまず仕込み、ブタジエンを徐々に添加する方法により、ブタジエンとスチレンのランダム性を調整することも可能である。

さらに、ビニル結合含有量は、例えば有機リチウム化合物を開始剤として重合体を得る際に、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、オクタンなどの不活性炭化水素溶媒中にエーテル類や第三級アミン類などの極性化合物、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、 α -メトキシテトラヒドロフラン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンなど、好ましくはテトラヒドロフランやN, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンなどを使用することにより調整が出来る。

本発明の組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、光安定剤などの安定剤を添加することもできる。該安定剤としては、例えば2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-0-クレゾール、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルペンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-*t*-アミル-6-[(1-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどのヒンダードフェノール系酸化防止剤；ジラウリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネートペンタエリスリトール-テトラキス(β-ラウリルチオプロピオネート)などのイオウ系酸化防止剤；トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスフ

アイトなどのリン系酸化防止剤などを挙げることができる。また、光安定剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、あるいはヒンダードアミン系光安定剤などを挙げることができる。

上記安定剤以外に、本発明の組成物には、必要により従来アスファルト組成物に慣用されている各種添加剤、例えばシリカ、タルク、炭酸カルシウム、鉱物質粉末、ガラス纖維などの充填剤や補強剤、鉱物質の骨材、顔料あるいはパラフィン系、ナフテン系及びアロマ系のプロセスオイルなどの軟化剤、クマロンインデン樹脂、テルペン樹脂などの粘着付与性樹脂、アゾジカルボンアミドなどの発泡剤、アタクチックポリプロピレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン系又は低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂；天然ゴム；ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロプロレンゴム、アクリルゴム、イソプレン-イソブチレンゴム、ポリペンテナマーゴム、及び本発明以外のスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体、スチレン-イソプレン系ブロック共重合体などの合成ゴムを添加しても良い。特に、道路舗装用として用いられる場合には、通常該アスファルト組成物は、鉱物質の石、砂、スラグなどの骨材と混合して使用される。

本発明のアスファルト組成物を混合する方法は時に限定されるものでなく、所望により前記の各種添加剤を、例えばロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機などにより溶融混練することにより調製することができる。

本発明の組成物により達成される効果は、優れた性能を持つアスファルト組成物を提供するにあたり、特にアスファルト組成物の貯蔵安定性と、溶解性、諸特性のバランスを大幅に改善した点にある。

従来のアスファルト組成物の諸特性は、昨今の要求すなわち交通量の増大にともなう耐久性向上や空隙率を大きくする排水性・騒音吸収性の付与などに対して

は十分ではなかった。耐久性や空隙率向上のための改良を加えたものも従来あるが、これらは貯蔵安定性が悪く問題となっていた。例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体において分子量を上げたり、スチレンブロック中のスチレン含量を上げてスチレンブロックの凝集力をあげたりする事により、耐久性や初期の物理性能は改善される。しかし、いずれもブロック共重合体とアスファルトとの相溶性が低下し貯蔵安定性は大幅に悪くなる。また、分子量やスチレン含量を下げる、逆に貯蔵安定性は改善されるが耐久性や初期の物理性能が不十分であつた。これらのバランスを取ることも試みられたが満足のいく結果は得られていないかった。

本発明の大きな効果は、耐久性や初期の物理性能と、貯蔵安定性という2者の相反する要求性能のバランスを大幅に改良させ、2者の要求を同時に満足させた事にある。

＜実施例＞

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものでない。

なお、各種測定は下記の方法に従つた。

(I) ブロック共重合体組成物の物性測定

1) 全スチレン含量：

紫外線分光光度計（日立 UV200）を用いて、262nm の吸収強度より算出した。

2) ブロックスチレン含量：

四酸化オスミウムと t-ブチルハイドロパーオキシドによる酸化分解法〔「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス」第1巻、第429頁（1946年）に記載〕に従つてスチレン重合体ブロック（ブロックスチレン、B S）を得た。スチレン重合体ブロックの含量の測定は、紫外線分光光度計（日立 UV 200）を用いて、262nm の吸収強度より算出した。

3) ブタジエンブロック部のビニル含量：

赤外線分光光度計（パーキンエルマー製モデル 1710）を用いて測定し、ハンプ

トン法（「Analytical Chem., 21, 943 ('43)」に記載）により測定した。

4) 静的熱機械分析：

熱機械分析装置（島津製作所（株）製、TMA-40）を使用し、ブロック共重合体を2mm厚に圧縮成形したシートをピン径0.5mmの円柱状先端を持つ石英棒を検出棒に用いて、針入度法によって温度変化を測定し、針入度が急激に変化する温度を軟化温度とした（荷重10g、昇温速度5°C/分）。

5) ピーク分子量、及び（A）成分と（B）成分の組成比：

GPC〔装置は、ウォーターズ製であり、カラムは、デュポン製の ZORBAX PSM1000-S を2本と PSM 60-S の計3本の組合せである。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35°C、流速0.7ml/分、試料濃度0.1重量%、注入量50μlである〕のクロマトグラムより、ピーク分子量及び組成比を求めた。

組成比は、クロマトグラムの面積比より計算した。各成分が完全に分離できる場合はそれぞれの面積比を組成比とした。二つのピークがつながって谷を持つ場合、谷の部分の底、すなわちクロマト曲線の極小値で切り分け、面積比を組成比とした。片方のピークがショルダーになる場合すなわちクロマト曲線が極小値を持たない場合、クロマト曲線の変曲点で切り、面積比を組成比とした。

6) スチレン連鎖：

スチレン連鎖は、農工大田中教授等によって開発されたオゾン分解による方法（高分子学会予稿集、第29巻7号2055ページ）に準拠して測定を行った。

7) スチレン重合体ブロックのピーク分子量、及びH/W：

スチレン重合体ブロックのピーク分子量は、2) ブロックスチレン含量：により得られたサンプルを、GPC〔装置は、ウォーターズ製であり、カラムは、昭和電工製の Shodex K-803, K-802, K-801 を各1本の組合せである。溶媒にはクロロホルムを用い、測定条件は、温度35°C、流速1.0ml/分、試料濃度0.0.5重量%、注入量100μlである〕を用いて測定した。また得られたクロマトグラムより、横軸に分子量（対数表示）、縦軸に正規化した（クロマトグラム全体の面積を100とした）相対比でプロットして、ピークの高さをH、ピークの半値幅をWとし

て計算した。

(II) アスファルト組成物の物性測定

1) 溶融粘度：

180°Cでブルックフィールド型粘度計により測定した。

2) タフネス、テナシティ：

舗装工事に関する試験方法（日本道路建設業協会編）に準じて測定した。

3) 伸度、進入度、軟化点：

JIS-K 2207に準拠して測定した。

4) 相分離

アスファルト組成物を、直径5.5 cm、長さ13 cmの円筒形の容器に入れて180°C×3日間放置した後の、上層部、下層部の軟化点を測定し、上下層の軟化点の温度差で評価した。

(実施例 1)

ジャケットと攪拌機の付いた10 Lステンレス製反応器を充分窒素置換した後、シクロヘキサン7000 cc、スチレン（第1スチレンと称す）200 gを仕込み、ジャケットに温水を通水して内容物を約70°Cに設定した。この後、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液（純分で1.19 g）を添加し、第1スチレンの重合を開始した。第1スチレンが完全に重合してから、テトラヒドロフラン1.41 g、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）0.9 g添加後、ブタジエン（1,3-ブタジエン）700 g、スチレン（第2スチレンと称す）100 gを添加し重合を継続し、ブタジエン、第2スチレンがほぼ完全に重合してから、カップリング剤を添加し、カップリングさせた。カップリング剤添加後に、水0.4 gを加えた。第1スチレンを仕込んだ直後より、この間、攪拌機により系内を連続的に攪拌した。この後、ブロック共重合体組成物の溶液を抜き出し、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール1.9 g、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト1.2 gを添加し、得られた該溶液をスチームストリッ

ピングすることにより溶媒を除去し、引き続き、熱ロール（120°C）により脱水乾燥して、ブロック共重合体を得た。この操作の条件を表1にまとめた。このようにして得られたブロック共重合体組成物をGPCで測定し、低分子主成分を(B)、高分子主成分を(A)とした。その物性値を表2に示した。また、該重合体組成物6gとストレートアスファルト〔日本石油（株）製、ストアス60/80〕100gを、180°Cで90分間溶融混練してアスファルト組成物を調製した。そのアスファルト組成物の特性を表3に示した。

（実施例2～6、9～10及び比較例1～6）

実施例2～6、9～10及び比較例1～6は、表1に記載した条件以外は、実施例1と同様の条件で行った。その結果、得られたブロック共重合体組成物の物性値を表2に示した。また、アスファルトは実施例1と同じものを用い、アスファルトの配合量、配合方法も実施例1と同等に行った。その結果を表3に示した。

（実施例7）

ジャケットと攪拌機のついた10Lステンレス製反応器を充分に窒素置換した後、所定量のシクロヘキサン、スチレン（第1スチレンと称する）を仕込み、ジャケットに温水を通水し、内容物を約70°Cに設定した。この後、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液を所定量添加し、第1スチレンの重合を開始した。第1スチレンが完全に重合してから、テトラヒドロフラン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ブタジエン（1,3-ブタジエン）、スチレン（第2スチレンと称す）を所定量添加して重合を継続し、ブタジエンが完全に重合してから、再度、スチレン（第3スチレンと称する）を所定量添加して重合を続け、第3スチレンが完全に重合してから、水を加えて活性種を完全に失活させた。この後、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールとトリス（ノニルフェノール）ホスファイト（シクロヘキサン溶液）を添加した。この操作の条件を表1に示した。得られたブロック共重合体組成物の物性値を表2に示した。また、アスファルトは実施例1と同じものを用い、アスファルトの配合量、配合方法も実

施例 1 と同等に行った。その結果を表 3 に示した。

(実施例 8)

(ブロック共重合体 (B) の製造)

ジャケットと攪拌機のついた 10 L ステンレス製反応器を充分に窒素置換した後、所定量のシクロヘキサン、スチレン（第 1 スチレンと称する）を仕込み、ジャケットに温水を通水し、内容物を約 70 °C に設定した。この後、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液を所定量添加し、第 1 スチレンの重合を開始した。第 1 スチレンが完全に重合してから、テトラヒドロフラン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、ブタジエン（1, 3-ブタジエン）とスチレン（第 2 スチレン）を所定量添加して重合を継続し、ブタジエン、第 2 スチレンが完全に重合してから、水を加えて活性種を完全に失活させた。この後、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールとトリス（ノニルフェノール）ホスファイト（シクロヘキサン溶液）を添加した。この操作の条件を表 1 に示した。

(ブロック共重合体 (A) の製造)

ジャケットと攪拌機のついた 10 L ステンレス製反応器を充分に窒素置換した後、所定量のシクロヘキサン、スチレン（第 1 スチレンと称する）を仕込み、ジャケットに温水を通水し、内容物を約 70 °C に設定した。この後、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液を所定量添加し、第 1 スチレンの重合を開始した。第 1 スチレンが完全に重合してから、テトラヒドロフラン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、ブタジエン（1, 3-ブタジエン）、スチレン（第 2 スチレンと称す）を所定量添加して重合を継続し、ブタジエンが完全に重合してから、再度、スチレン（第 3 スチレンと称する）を所定量添加して重合を続け、第 3 スチレンが完全に重合してから、水を加えて活性種を完全に失活させた。この後、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールとトリス（ノニルフェノール）ホスファイト（シクロヘキサン溶液）を添加した。この操作の条件を表 1 に示した。

上記操作で得られたブロック共重合体 (B) 及びブロック共重合体 (A) のポ

リマー溶液を、所定の組成比となるように、溶液で混合し、得られた該溶液をステームストリッピングする事により溶媒を除去し、引き続き、熱ロール(120°C)により脱水乾燥して、ブロック共重合体組成物を得た。このブロック共重合体組成物の物性を表2に示した。このようにして得たブロック共重合体組成物を実施例1と同様のアスファルトを用いて、同様に配合量でアスファルト組成物にした。その物性値を表3に示した。

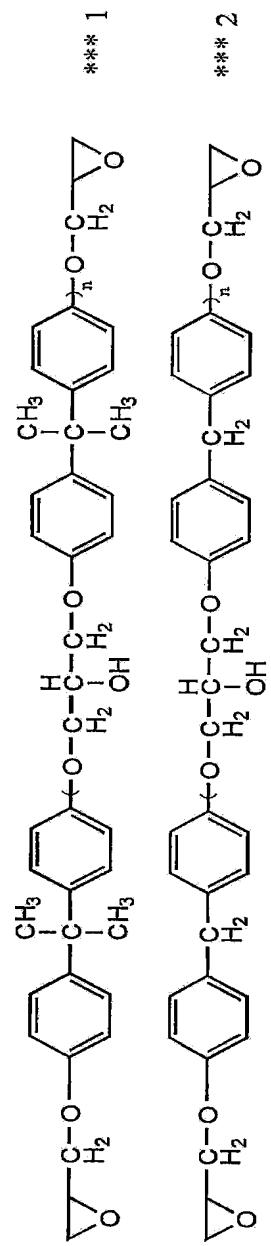
これらの表から、ある特定された範囲の構造のブロック共重合体で改質されたアスファルト組成物は、高い軟化点、すぐれた伸度、及び高いタフネス、テナシティーを示し、なおかつ貯蔵安定性にも優れていることがわかる。さらに、実施例は比較例に比べて初期軟化点が同等の場合は貯蔵安定性が優れており、また貯蔵安定性が同等の場合は初期の軟化点に優れている事がわかる。

表-1

No.	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
ブチルリチウム添加量(g)	1.19	1.19	1.19	1.19	1.3	1.48	0.96	1.19	0.8
第1スチレン(g)	200	200	210	180	350	200	100	200	100
ブタジエン(g)	700	700	700	700	600	700	700	700	700
第2スチレン(g)	100	100	90	120	50	100	100	100	100
第3スチレン(g)	0	0	0	0	0	0	100	0	100
TMEDA(g)	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0	0.6	0.55	1.2
カップリシング剤種	(*)1	←	←	PMDCS	←	DMDCS	なし	—	DMDCS
							←	—	←

No.	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
ブチルリチウム添加量(g)	1	2	3	4	5	6
第1スチレン(g)	1.19	1.24	1.00	1.58	2.70	1.19
ブタジエン(g)	200	210	8	6	20	30
第2スチレン(g)	700	690	92	70	70	70
TMEDA(g)	100	100	0	24	10	0
カップリシング剤種	0.70	0.80	0.80	1.60	0.60	(*)1
	(*)1	←	PMDCS	←	←	(*)1

*1: ビスフェノール類のジグリジルエーテル化合物(nO体98%以上)
下記構造式の1ヒ2を1:1で混合したもの



DMDCS : ジメルジクロロシラン
PMDCS : フェニルメルジクロロシラン

表-2

No.	実施例								
BS分布(H/W)	7.0	17.0	12.0	11.1	11.8	9.6	12.0	12.0	12.6
二元結合含有量(重量%)	41	39	40	39	10	40	30	30	30
TS(重量%)	29.6	30.3	30.9	30.4	40.0	29.8	30.2	30.0	30.0
BS(重量%)	19.9	19.7	21.0	18.0	35.0	19.6	19.8	20.0	20.0
TS-BS(重量%)	9.7	10.6	9.9	12.4	5.0	10.2	10.4	10.0	10.0
BS分子量	15600	15500	17000	13700	22300	12000	11000	16000	16000
Mw($\times 10^3$)	230	230	230	230	160	170	165	120	250
(B)成分含有量(重量%)	20	20	20	30	30	20	0	100	0
BS分子量/A分子量	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	—	—
MI($\times 10\text{min}^{-1}$)	1.6	1.7	1.5	2.1	4.5	6.0	7.0	—	—
TMA軟化温度(°C)	100.0	101.0	106.0	96.0	115.0	93.6	87.0	—	—
								104.0	105.0
									103.0

No.	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
BS分布(H/W)	1	2	3	4	5	6
二元結合含有量(重量%)	4.0	22.4	12.0	12.0	13.0	7.0
TS(重量%)	41	40	40	40	37	30
BS(重量%)	29.6	30.6	7.0	41.0	29.8	30.0
TS-BS(重量%)	19.9	20.7	7.0	6.0	20.1	30.0
BS分子量	9.7	9.9	0.0	35.0	9.7	0.0
Mw($\times 10^3$)	15700	16400	4800	2400	4600	19000
(B)成分含有量(重量%)	230	230	280	230	75	210
BS分子量/A分子量	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
MI($\times 10\text{min}^{-1}$)	2.3	2.1	11.0	16.0	27.5	2.5
TMA軟化温度(°C)	101.0	107.0	73.0	65.0	66.0	108.0

表-3

	実施例							
No.	1	2	3	4	5	6	7	8
180°C粘度(cps)	268	270	269	273	232	223	228	260
軟化点(°C)	84	82	85	85	87	74	78	85
針入度(1/10mm)	54	53	54	53	55	44	53	55
15°C伸度(cm)	132	126	130	126	132	136	131	123
タフネス(kg·cm)	269	258	264	276	380	210	226	259
テナシティー(kg·cm)	182	174	177	194	278	125	149	181
相分離(°C)	5	8	6	6	11	11	3	6
								5
								9

	比較例						
No.	1	2	3	4	5	5	6
180°C粘度(cps)	269	270	195	302	170	250	
軟化点(°C)	59	85	57	61	57	86	
針入度(1/10mm)	54	54	57	43	48	50	
15°C伸度(cm)	150	135	103	91	98	100	
タフネス(kg·cm)	180	252	119	170	116	270	
テナシティー(kg·cm)	95	157	77	160	88	180	
相分離(°C)	2	39	0	5	3	9	

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

＜産業上の利用可能性＞

本発明のアスファルト組成物は、機械強度、軟化点、伸度、等の物性に優れ、かつ加工性にも優れた高度のバランスを有しており、なおかつ貯蔵安定性にも優れているので、道路舗装用はもちろん、防水シート、遮音シート、止水材などの用途に利用でき、その工業的意義は大きい。

請求の範囲

1. モノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックと、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックよりなるブロック共重合体 (A) 100～20重量%と、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックと、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックよりなり、そのピーク分子量がブロック共重合体 (A) の1/3～2/3に相当するブロック共重合体 (B) 0～80重量%よりなるブロック共重合体組成物において：

- (1) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックが、GPCで得られたクロマトグラムのピークの高さ (H) と半値幅 (W) の比 (H/W) で5～20の分子量分布を有し；
- (2) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量 (BS) がブロック共重合体 (A) 及び (B) の全重量に対して10重量%以上、48重量%未満であり；
- (3) ブロック共重合体 (A) 及び (B) の全体の重量平均分子量 (M_w) が10万から50万であり；
- (4) ブロック共重合体 (A) 及び (B) の全体における、全結合モノアルケニル芳香族化合物の含有量 (TS) からモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量 (BS) を差し引いたアルケニル芳香族化合物の含有量 (TS - BS) が2～30重量%である、ブロック共重合体組成物。

2. 98～20重量%のブロック共重合体 (A) と、2～80重量%のブロック共重合体 (B) よりなる、請求の範囲第1項記載のブロック共重合体組成物。

3. 全結合アルケニル芳香族化合物の含有量 (TS) が10～50重量%；モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックのピーク分子量が50

00～50, 000；ブロック共重合体（A）及び（B）の全体におけるビニル結合含有量が8重量%～70重量%；及び、静的熱機械試分析（TMA）で測定したブロック共重合体組成物の軟化温度が80°C～130°Cである、請求の範囲第1項記載のブロック共重合体組成物。

4. モノアルケニル芳香族化合物がステレンである請求の範囲第3項記載のブロック共重合体組成物。

5. 請求の範囲第1～4項のいずれか1項に記載のブロック共重合体組成物2～30重量部と、アスファルト70～98重量部とからなるアスファルト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00099

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L53/02, C08L95/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L53/02, C08L95/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-212416, A (Nippon Elastomer K.K.), 11 August, 1998 (11.08.98), Claims (Family: none)	1-5
X	EP, 940440, A1 (Japan Elastomer Co., Ltd.), 08 September, 1999 (08.09.99), Claims & JP 11-315187 A	1-5
X	Claims & CN 1228454 A & KR 99077632 A & US 6150439 A	
X	JP, 06-041439, A (Nippon Elastomer K.K.), 15 February, 1994 (15.02.94), Claims (Family: none)	1-5
X	JP, 10-279809, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 March, 2002 (12.03.02)

Date of mailing of the international search report
26 March, 2002 (26.03.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C08L53/02, C08L95/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C08L53/02, C08L95/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 10-212416 A (日本エラストマー株式会社) 1998. 08. 11 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
X	E P 940440 A1 (JAPAN ELASTOMER CO., LTD.) 1999. 09. 08 特許請求の範囲 & J P 11-315187 A、特許請求の範囲 & CN 1228454 A & KR 99077632 A	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
12. 03. 02

国際調査報告の発送日
26.03.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) (原田 隆興) 4 J 9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	<p>& US 6150439 A</p> <p>JP 06-041439 A (日本エラストマー株式会社) 1994. 02. 15 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</p>	1-5
X	<p>JP 10-279809 A (旭化成工業株式会社) 1998. 10. 20 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</p>	1-5